

ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ АНАЛИЗАТОР ДЛЯ СКРИНИНГА ПРОБ ПРИРОДНЫХ ВОД НА БАЗЕ ГХ-МСД AGILENT 5977

Решения для аналитических компаний
Программы для отраслей и методик применения

Информация о техническом решении

Авторы

Крис Сэнди (Chris Sandy),
Agilent Technologies,
Великобритания

Вейн Сивил (Wayne Civil),
Служба национальных
лабораторий, Starcross,
Великобритания

Аннотация

Компания Agilent представляет комплексный анализатор для многокомпонентного скрининга природных вод на базе ГХ-МСД Agilent 5977. В этой методике скрининга используется деконволюция целевого вещества (TD) с помощью ПО для количественного анализа MassHunter. Она предназначена для анализа природных вод в соответствии с Рамочной директивой по водной среде (WFD 2000/60/EC). В ней используется библиотека масс-спектров целевых веществ, которая содержит более 1 000 соединений, в том числе летучих и полулетучих органических соединений, что позволяет быстро идентифицировать органические загрязнители в экстрагированной пробе воды.

Система производится и поддерживается компанией Agilent и включает прибор, проверенные методики, соответствующие требуемым стандартам качества, библиотеку масс-спектров целевых веществ, а также расходные материалы. Установка, ввод в эксплуатацию и программа обучения с четко определенными сроками, обеспечиваемые компанией Agilent, означают, что лаборатория может планировать рутинную эксплуатацию в считанные недели. Следует отметить, что библиотека полностью настраивается в соответствии с конкретными потребностями лаборатории.



Введение

В декабре 2000 г. Европейская комиссия представила принципиально новый законодательный акт, Рамочную директиву по водной среде (WFD 2000/60/EC). Ее ключевая цель состоит в разработке средств по обеспечению более качественной водной среды. Директива направлена на защиту и дальнейшее повышение качества водной среды во всех государствах — членах ЕС. В основе директивы лежит требование к странам-участникам разработать планы освоения ресурсов речных бассейнов. В Англии и Уэльсе существует 11 речных бассейнов с планами освоения, которые дополняют 40 международных планов освоения водных и земельных ресурсов речных бассейнов в рамках Европейского союза.

Рамочная директива по водной среде охватывает поверхности пресноводных водоемов (включая озера, ручьи, каналы и реки), подземные воды, переходные смешанные воды (устыя и лиманы) и прибрежные зоны. В отличие от существующих директив ЕС Рамочная директива распространяется на все водоемы. Согласно новой директиве требуется предпринять меры, направленные на осуществление наблюдения, эксплуатации и химического мониторинга. На Агентство по охране окружающей среды возложена обязанность обеспечить эффективность и экономичность этого химического мониторинга. Разумеется, абсолютный и повсеместный контроль невозможен. Необходимо также идентифицировать новые загрязняющие вещества, которые отсутствуют в текущих рутинных методах, и информировать о будущих приоритетах для мониторинга.

Для решения некоторых химических задач в рамках новой директивы по воде Агентство по охране окружающей среды поручило разработку скринингового инструмента на основе ГХ-МС. Предъявляемые требования:

- Методика скрининга, способная обнаруживать широкий диапазон органических загрязнителей в конкретном водоеме согласно Рамочной директиве по воде.
- Возможность идентификации как летучих, так и полулетучих органических соединений в одной пробе.
- Типичный предел обнаружения — 0,1 мкг/л.
- Низкая стоимость решения для проверки воздействий и рисков для водоемов.
- Постоянно меняющиеся требования к мониторингу с учетом добавления новых соединений.

В качестве аналитической методики была выбрана газовая хромато-масс-спектрометрия, которая широко применяется для идентификации и измерения обширного диапазона химических соединений.

Первоначально методика была разработана на базе системы ГХ-МСД Agilent 5975 с использованием фиксации времен удерживания и программного пакета распознавания индивидуальных спектров (Deconvolution Reporting Software, DRS) [1]. На основе базы данных опасных промышленных химикатов была создана большая база данных целевых веществ, содержащая более 1 000 соединений. Это позволило обеспечить необходимую автоматизацию для Агентства по охране окружающей среды, одновременно сократив время интерпретации данных и повысив точность химической идентификации.

Новая система на базе ГХ-МСД Agilent 5977 с MassHunter Workstation и новым программным обеспечением для деконволюции целевых веществ (Target Deconvolution, TD) со специально созданной базой данных целевых веществ предлагает значительные преимущества с точки зрения чувствительности и пробопотока.

Аналитическая методика

Пробоподготовка

В 1 л пробы добавлялся внутренний стандарт. Проба подвергалась экстрагированию с использованием в качестве растворителя 50 мл дихлорметана в течение 15 минут, после чего растворитель удалялся. Оставшаяся проба подкислялась и опять экстрагировалась с использованием 50 мл дихлорметана в течение 15 минут. Этот растворитель затем удалялся. Экстракты объединялись, их объем уменьшался до 1 мл, затем высушивались с помощью безводного сульфата натрия и переносились в виалу автосампера.

Для экстракции разнообразных соединений был выбран метод жидкостной экстракции дихлорметаном в нейтральной и кислой средах. Экстракция выполнялась в специальных флаконах для увеличения взаимодействия растворителя и матрицы и снижения образования эмульсий. Концентрирование экстрактов осуществлялось с помощью концентраторов Zymark Turbo-Vap, которые позволяют сохранить летучие вещества благодаря регулировке температуры и потока газа.

Оборудование

Газовый хроматограф	Agilent 7890B
Автосамплер	Устройство для ввода пробы Agilent 7693A и автосамплер
Испаритель	Универсальный многорежимный испаритель с охлаждением углекислым газом Agilent (MMI)
Лайнэр инжектора	Рифленые лайнеры Ultra Inert Agilent без деления потока (5190-2297)
Режим ввода пробы	Холодное испарение без деления потока
Объем ввода	1,5 мкл
Температурная программа испарителя	20 °C (0,05 мин), 720 °C/мин – 300 °C (8 мин)
Поток газа через испаритель	Поток продувки через регулятор деления потока, 250 мл/мин (0,8 мин)
Газ-носитель	Гелий, режим постоянного давления
Колонка	30 м x 0,25 мм внутр. диам. x 0,25 мкм HP5-MSUI (19091S-433UI)
Температурная программа термостата	40 °C (2 мин), 10 °C/мин – 300 °C (8 мин)
Фиксация времен удерживания	Флуорен фикс. при 15,577 мин
Время анализа	36 мин

Масс-селективный детектор	Источник ионизации с экстракционной линзой Agilent 5977A
Файл настройки ионизации электронным ударом	Etune.u
Температура интерфейса	280 °C
Температура источника	250 °C
Температура квадруполя	150 °C
Коэффициент усиления	15
Диапазон сбора данных в режиме сканирования	35–566 а.е.м.

Результаты и обсуждение

ГХ-МСД Agilent 5977

Производительность ГХ-МСД 7890B/5977 превышает показатели предыдущих систем. МСД-система 5977 включает новый инертный источник с экстракционной линзой, которая обеспечивает дополнительную фокусировку ионного пучка в масс-анализаторе, что приводит к значительному увеличению количества анализируемых ионов и лучшей чувствительности прибора. На рис. 1 показана повышенная чувствительность, которой можно добиться с помощью этого нового источника.

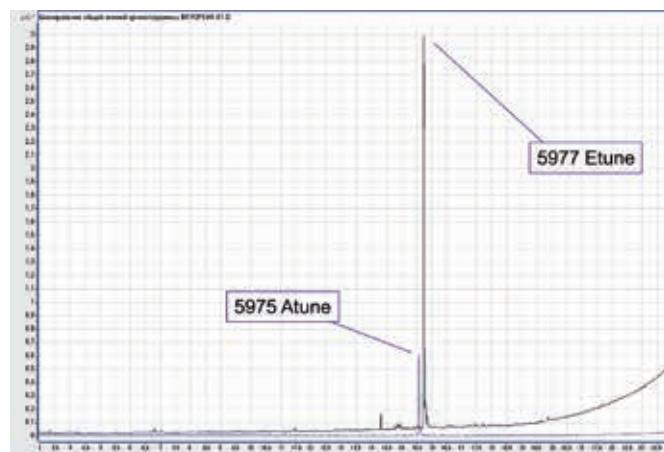


Рис. 1. Сравнение откликов для флуорена при использовании настройки Atune на ГХ-МСД 5975 и Etune на ГХ-МСД 5977

Разработка методики деконволюции целевого вещества на ГХ-МСД Agilent 5977

В ГХ-МСД Agilent 5977 используется ПО MassHunter. Программное обеспечение для сбора данных MassHunter (G1701FA) создает файлы данных, которые затем обрабатываются с помощью ПО для качественного анализа (MH Qual) или количественного анализа (MH Quant). Программа MH Quant B.06.00 (с марта 2013 г.) включает новую функцию деконволюции целевых веществ (TD). Процесс деконволюции целевого вещества полностью содержится в программе MH Quant.

Один хроматографический пик может содержать несколько компонентов. Процесс деконволюции извлекает отдельные компоненты и соответствующие спектры. МН выполняет деконволюцию спектров компонентов и сравнение этих спектров с библиотекой МС целевых веществ. В качестве квалифицированных используются интервалы времени удерживания (ВУ) и индексы совпадения с библиотекой. Эта информация наряду с результатами количественного анализа включается в сводный отчет о деконволюции целевых веществ. Этот процесс показан на рис. 2.

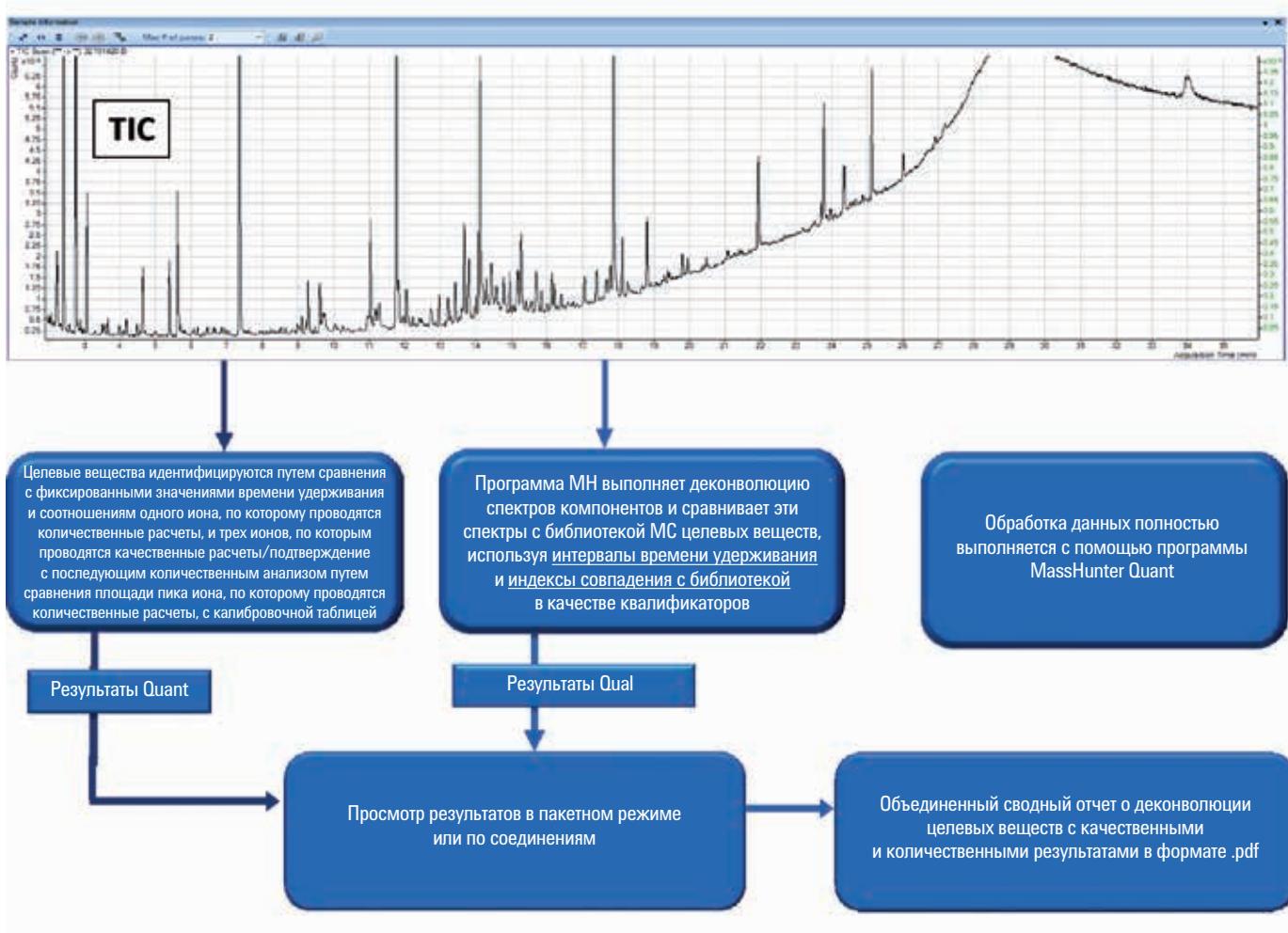


Рис. 2. Процесс деконволюции целевых веществ (TD) в MassHunter Quant

Разрешение

Процесс TD автоматически запускает полную деконволюцию пробы с четырьмя различными настройками (низкий, нормальный, высокий и очень высокий уровни) и выводит спектр компонента, который лучше всего совпадает с эталонным спектром для целевого вещества.

Интервал времени удерживания целевого вещества и индекс совпадения с библиотекой

Используемая для сравнения с библиотекой вершина пика компонента после деконволюции должна находиться в пределах диапазона времени удерживания пика целевого вещества, идентифицированного программой Quant. Этот интервал можно задать в разделе настройки ВУ методики Quant. В данной методике для каждого соединения был задан интервал целевого вещества $+$ $-$ 0,166 мин. Минимальный индекс совпадения с базой данных также можно скорректировать в разделе задач настройки наложения методики Quant.

Библиотека масс-спектров целевых веществ

В программе можно выбрать нужную библиотеку эталонных масс-спектров целевых веществ. Библиотека масс-спектров целевых веществ, созданная для Агентства по охране окружающей среды, содержит соединения, которые имеют отношение к водному хозяйству и Рамочной директиве ЕС по водной среде [2]. Она включает пестициды, фунгициды, средства для уничтожения моллюсков, углеводороды и ПАУ, новые загрязнители, промышленные химикаты, метаболиты, летучие растворители, а также фармацевтические препараты и продукты личной гигиены. В настоящее время она содержит 1 040 соединений, но будет продолжать расти, являясь активной базой данных. Этую библиотеку можно дополнять новыми соединениями, выполнив их анализ с фиксацией времен удерживания, а затем добавив их в методику MH Quant и библиотеку масс-спектров целевых веществ MH.

Количественный анализ и пределы обнаружения

Результаты являются полукачественными, и оценочные значения концентрации были получены путем анализа эталонного стандарта для каждого отдельного соединения с известной концентрацией, обычно 1 мкг/л, для получения коэффициента отклика. Полный количественный анализ непрактичен из-за большого количества соединений в библиотеке и требования использовать набор стандартов.

Предел обнаружения зависит от соединения, матрицы пробы и экстрагированного объема пробы. Одно из начальных требований заключается в достижении типичного предела обнаружения 0,1 мкг/л, и это достижимо для большинства соединений в этой методике.

Анализ данных

Результаты можно просматривать в пакетном режиме или по соединениям. На рис. 3 и 4 показано, как отображаются данные в пакетном режиме, причем на рис. 4 более подробно показана панель сведений о соединении. На рис. 5 показано, как отображаются данные при использовании режима обзора соединений. Помимо интервала ВУ целевого вещества и минимального индекса совпадения, можно применить диапазон других наложений для ускорения процесса анализа данных. На рис. 5 показаны результаты для 25 целевых веществ в экстрагированной пробе воды. Красным цветом выделены отрицательные результаты для целевых веществ в одном или нескольких из примененных наложений.

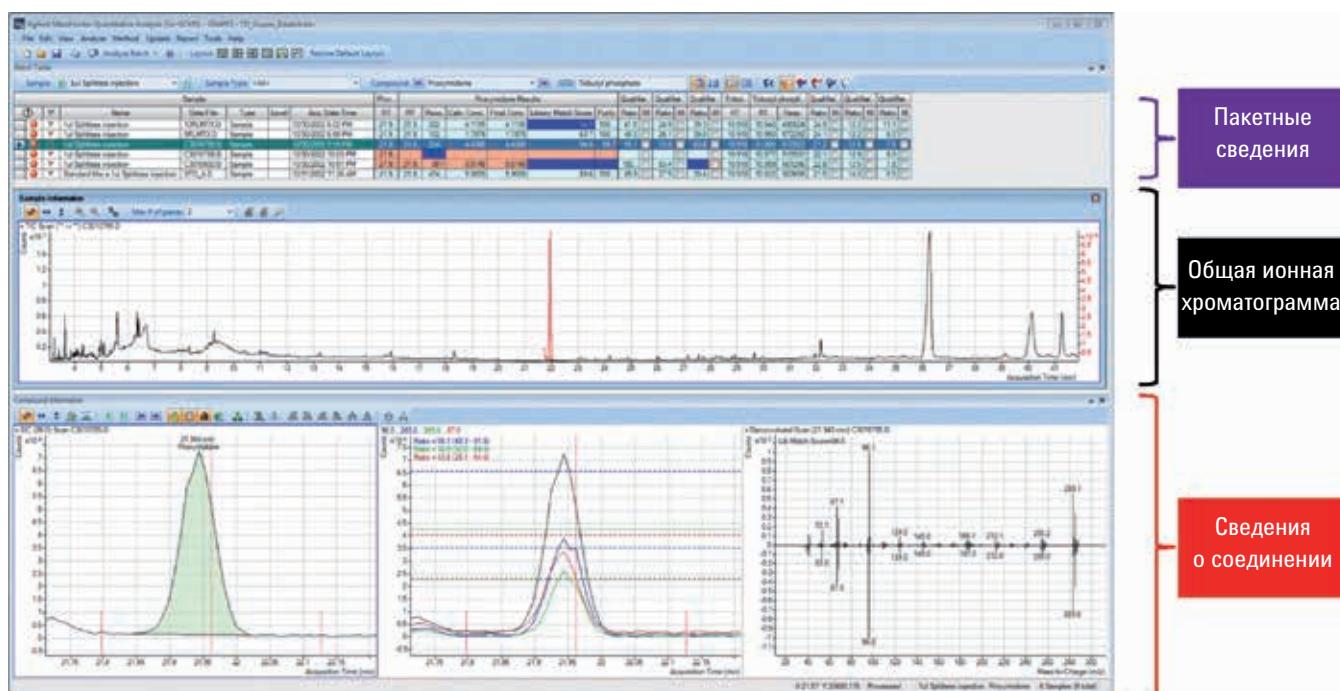


Рис. 3. Снимок экрана в пакетном режиме

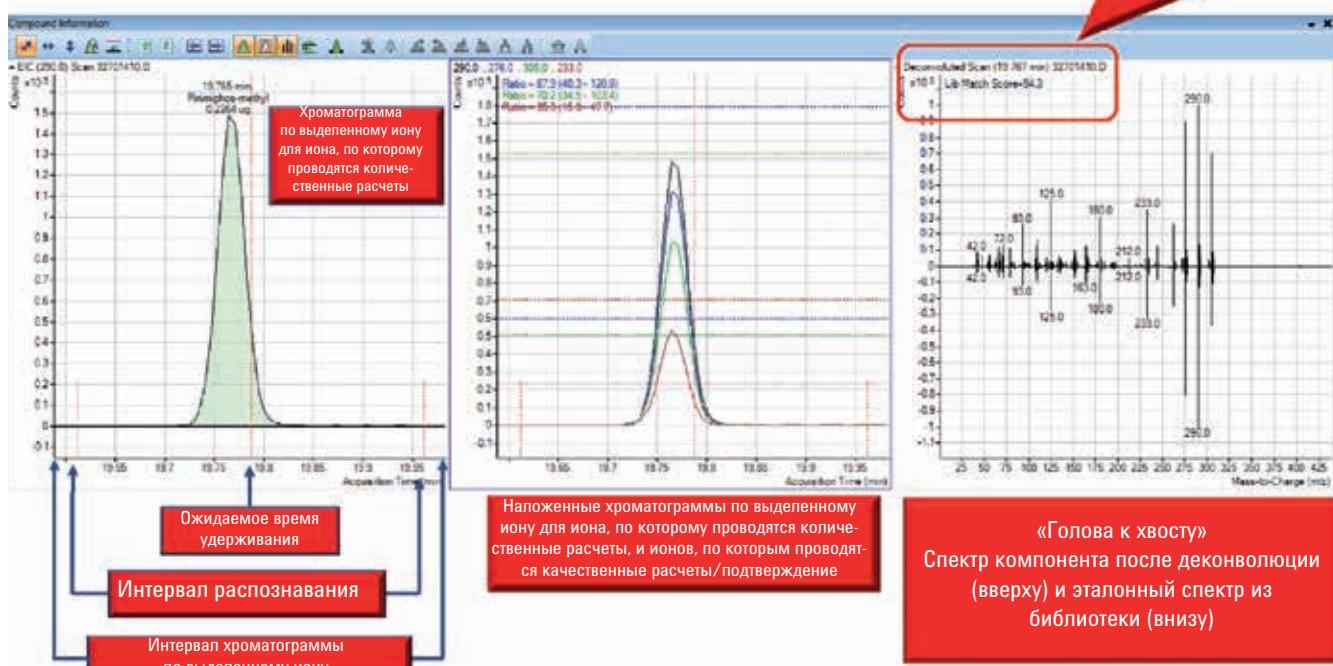


Рис. 4. Сведения о соединении в пакетном режиме

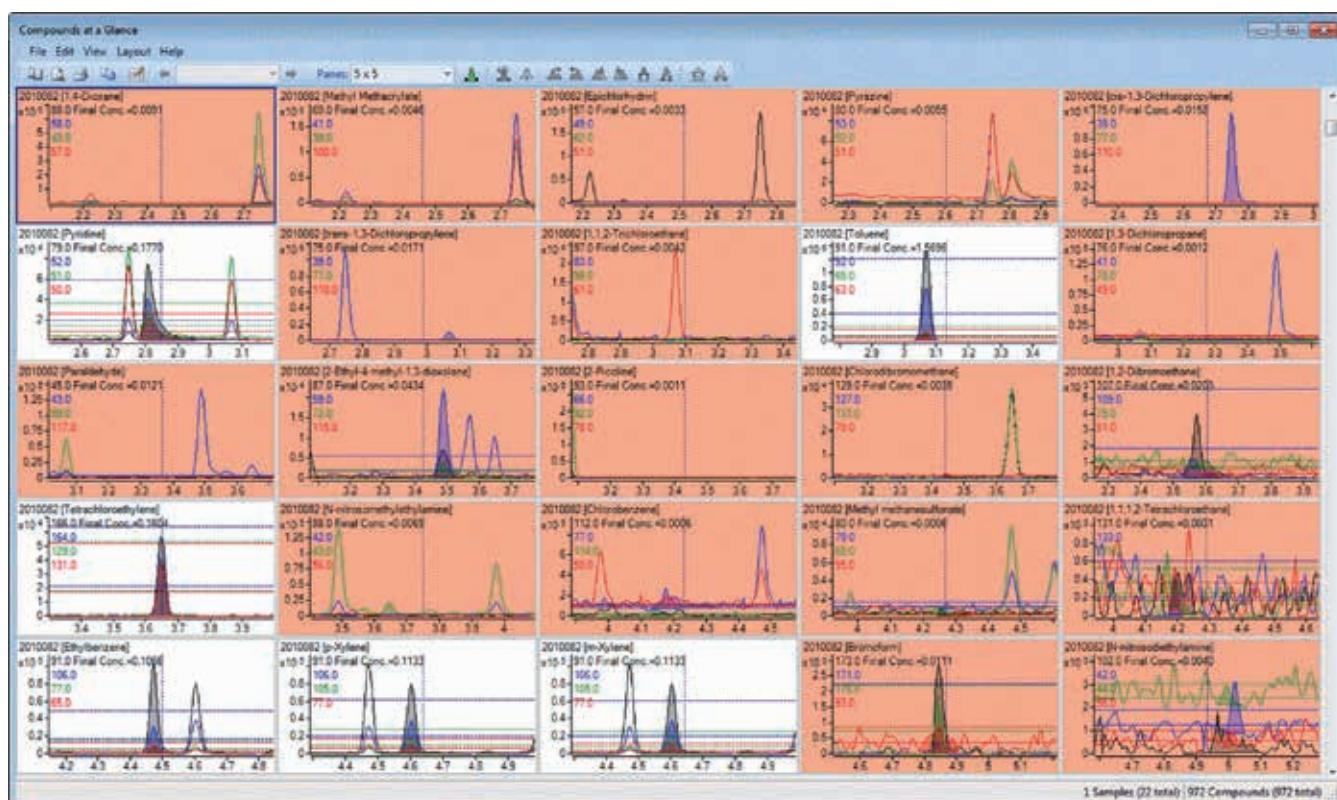


Рис. 5. Снимок экрана в режиме обзора соединений

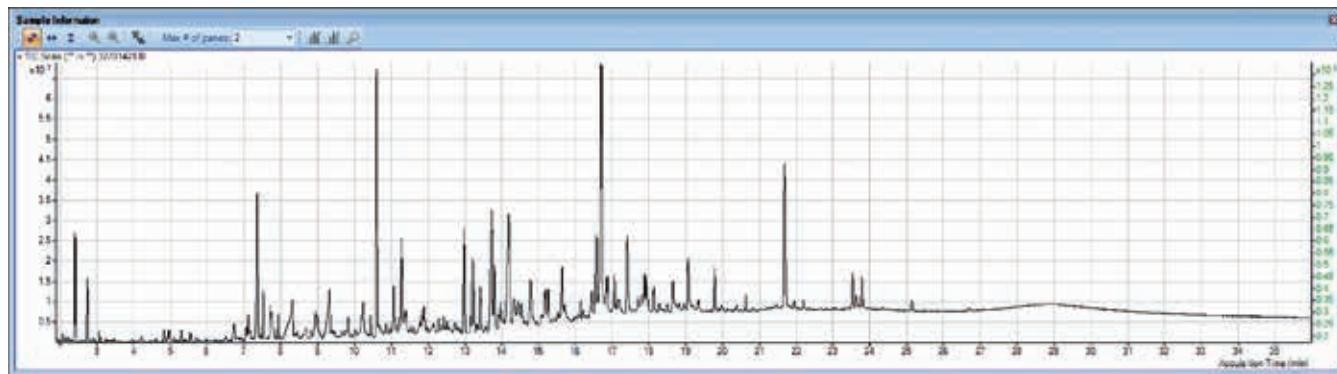
Экстракт воды с полигоном для захоронения опасных отходов

На рис. 6 показана общая ионная хроматограмма для экстракта воды с полигоном для захоронения опасных отходов и результаты деконволюции целевых веществ. Эта сложная хроматограмма, содержащая множество перекрывающихся и коэлюирующихся пиков, идеально подходит для процесса деконволюции. В отчете о деконволюции перечислены те целевые вещества, которые попали в интервал времени удерживания и имеют индекс совпадения с базой данных больше минимального значения, заданного в методике количественного анализа. Степень чистоты вносит корректировку в количественные результаты в случае, когда другое соединение после деконволюции с таким же отношением массы к заряду, как у иона для

количественного анализа, накладывается на площадь пика целевого соединения. То есть значение чистоты 100 означает, что помехи не обнаружены. Всего в данной пробе было идентифицировано 98 соединений.

Время обработки данных

Еще одним важным преимуществом процесса TD является скорость обработки данных. Время анализа данных зависит от целого ряда факторов, в том числе продолжительности анализа и количества целевых веществ. При использовании данной методики более чем для 1 000 целевых соединений обработка одного файла данных занимает примерно одну минуту.



Targeted Deconvolution Report

Sample Name:	2076207					
Data File:	32701434.D					
Quant Batch Name:	C:\Users\coandy\Desktop\Wayne MN TD\					
Batch File:	Data\QuantResults\Wayne_TD_with_deconv_CAS_numbers.batch.bin					
Last Call Update:	4/22/2013 4:21:41 PM					
R.T.	Gas #	Compound Name	Amount/Conc	LMS	R.T. Diff(sec)	Purity
2.4059	123-91-1	1,4-Dioxane	94.5059	84	-2.3	100.0
2.8114	110-65-1	Pyridine	0.2756	97	-2.3	100.0
3.0655	108-88-3	Toluene	2.4674	95	-3.9	100.0
3.3662	123-63-7	Paraldehyde	1.0414	93	0.1	100.0
3.4348	4139-46-0	2-Ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane	0.3016	56	0.5	98.7
3.6467	127-18-4	Tetrachloroethylene	0.2378	54	-0.2	100.0
4.2155	100-50-7	Chlorobenzene	1.3325	98	-1.0	100.0
4.4658	100-11-4	Ethylbenzene	0.4074	98	-1.8	100.0
4.6030	106-42-3	p-Xylene	0.6540	98	-2.2	100.0
4.6030	106-38-3	m-Xylene	0.6540	98	-2.5	100.0
5.0085	108-94-1	Cyclohexanone	0.0045	58	-0.9	86.2
4.9503	95-47-6	o-Xylene	0.5275	93	-2.4	100.0
5.5411	98-82-8	Isopropylbenzene	1.7048	96	-0.4	100.0
5.9951	95-49-8	2-Chlorotoluene	0.8895	97	0.0	99.5
6.0406	103-65-1	n-Propylbenzene	0.0643	59	0.0	91.4
5.9951	106-43-4	4-Chlorotoluene	0.8181	94	-5.9	99.5
6.3038	108-67-8	1,3,5-Trimethylbenzene	0.0326	79	0.0	100.0
6.4672	63-53-2	Aniline	0.452	96	-0.7	100.0
6.5701	106-55-2	Phenol	0.2102	72	1.8	98.4
6.7335	98-56-6	tert-Butylbenzene	0.1722	40	0.4	99.9
6.7335	95-83-6	1,4-Trimethylbenzene	1.0986	91	-1.6	100.0
7.0492	106-16-7	1,4-Dichlorobenzene	0.3950	82	-0.9	100.0
7.2843	99-87-6	p-Isopropyltoluene	0.0048	42	0.1	89.2
7.3569	5369-27-5	dUromene	41.704	44	-1.3	100.0
7.4417	95-50-1	1,2-Dichlorobenzene	0.6421	94	0.1	100.0
7.7140	106-62-3	Decahydronaphthalene (cis)	33.6191	82	-1.0	100.0
7.8169	95-48-7	o-Cresol (2-methylphenol)	3.0404	91	1.6	100.0
7.9077	1702-17-6	Clopyralid	8.1652	70	-2.0	100.0
8.0046	98-85-2	Acetophenone	0.2141	64	-1.0	100.0
8.1619	95-53-4	o-Toluidine	0.5981	43	5.0	100.0
8.1619	106-44-5	p-Cresol (4-methylphenol)	0.7302	74	-2.2	100.0
8.1619	108-39-4	m-Cresol (3-methylphenol)	0.7995	71	1.6	100.0
8.4222	493-01-2	Decahydronaphthalene (cis)	0.0701	53	-7.2	97.9
8.6764	576-26-1	2,6-Dimethylphenol	1.1205	87	0.6	100.0
8.9185	108-43-0	Isophorone	0.1785	51	1.0	99.1
9.1667	3120-93-0	2-Chlorophenyl isocyanate	10.1403	86	-0.4	100.0
9.3664	105-67-9	2,4-Dimethylphenol	0.4945	69	2.1	100.0
9.6630	108-68-9	3,5-Dimethylphenol	1.4116	54	0.7	99.1
9.9354	91-20-3	Naphthalene	0.1309	77	1.1	99.8
10.0140	98-55-5	Terpinolene	0.9833	58	-1.7	100.0
10.1593	106-43-0	3-Chlorophenol	0.7283	79	4.0	100.0
10.1593	106-49-9	4-Chlorophenol	1.9897	80	2.9	100.0
10.1956	51000-52-3	Neodianicinic acid-ethenyl ester (Breakdown product)	10.8571	52	1.8	100.0
10.1835	108-42-9	3-Chloropanoline	1.2390	72	-1.6	100.0
10.1835	106-47-8	4-Chloropanoline	1.1075	68	-1.9	100.0
11.2669	15-504-5	4-Chloro-2-methylphenol	14.6904	98	1.1	100.0
11.5938	680-31-9	Maxetrapol	57.4174	47	2.1	100.0
12.5501	759-94-4	EPTC	0.1349	71	1.1	100.0
12.8588	91-50-4	Biphenyl	0.0038	48	-0.8	100.0
13.3248	126-66-3	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decene-4,7-diol	2.0161	80	0.7	99.8
13.9240	122-42-9	Propylbenzene	2.2502	78	1.1	99.9
14.6504	126-37-0	Butylated hydroxytoluene	0.1389	67	0.0	100.0
14.7169	132-64-9	Dibenzofuran	0.0246	54	0.2	100.0

Targeted Deconvolution Report

R.T.	Gas #	Compound Name	Amount/Conc	LMS	R.T. Diff(sec)	Purity	R.T.	Gas #	Compound Name	Amount/Conc	LMS	R.T. Diff(sec)	Purity
15.0801	150114-71-9	Aminopivalid	5.5310	47	-1.5	100.0	15.2677	7212-44-4	Nerolidol	10.7556	45	-0.4	98.3
15.5219	134-62-3	N,N-Dimethyl-m-tolamide	1.9765	96	2.2	100.0	15.5704	86-73-7	Diethyl phthalate	0.0462	57	-0.4	99.2
15.5704	86-73-7	Diethyl phthalate	1.1294	69	-0.8	100.0	15.8064	140-66-9	4-tert-Octyphenol	0.7561	73	0.7	99.9
15.9940	15587-27-1	Ibuprofen	0.2745	64	2.5	100.0	16.0183	122-39-4	Diphenylamine	0.0970	63	-0.5	100.0
16.0183	86-30-6	N-nitrosodiphenylamine	0.1003	63	-0.6	100.0	16.1333	119-61-9	Benzophenone	0.3468	64	-1.5	100.0
16.2483	101-42-8	Foruron	0.5389	55	4.2	100.0	16.1817	1134-23-2	Cedrol	0.3165	73	-0.9	100.0
16.3693	126-73-8	Triethyl phosphate	0.3234	47	3.2	93.1	16.3996	101-21-3	Chlorophorm	0.7944	74	1.5	100.0
16.4419	5825-97-6	2-(4-Chlorophenoxy)isopropenamide	1.3991	47	1.9	100.0	16.5690	934-34-9	2(3H)-Benzothiazole	0.7615	95	1.4	100.0
16.7022	93-65-2	Mecocrop	1251.6625	92	5.1	100.0	16.8596	35255-85-0	Tetraam	8.6508	83	-0.8	99.9
17.0854	4602-89-0	Phenestrol	4.0338	48	-5.3	100.0	17.1612	76-74-4	Pentoxybarbital	0.3433	77	-0.6	100.0
17.1928	3622-84-2	Benzensulfonamide, N-butyl	34.1904	95	0.3	100.0	17.3909	944-22-9	Flonotol	0.2674	43	-0.2	100.0
17.3909	85-01-8	Phenanthrene	0.0442	43	-1.4	100.0	18.0398	120-12-7	Anthracene	0.0118	63	-1.6	99.0
18.2940	110-27-9	Isopropyl myristate	0.0825	53	-1.6	100.0	18.5483	86-74-8	Carbazole	0.0207	42	1.8	99.9
18.9538	65505-69-1	Benfusate	0.2840	44	2.7	100.0	19.2504	63-25-2	Carbonyl	0.2161	64	-0.8	100.0
19.3654	834-12-8	Ametryn	0.4843	60	2.0	100.0	19.6983	666-50-0	Terbutyne	0.3575	83	3.3	100.0
19.8072	84-74-2	di-n-butyl phthalate	1.3657	80	-2.6	100.0	19.7890	26225-79-6	Ethofumesate	4.8842	96	-4.1	100.0
20.3622	25057-09-0	Benzotone	2.1870	95	-1.5	100.0	20.9209	206-44-0	Fluoranthene	0.0154	49	-3.0	100.0
21.7017	76674-21-0	Phthalated	14.3106	87	-2.2	100.0	21.8046	15299-99-7	Napropamide	0.2256	78	-3.0	98.5
21.9438	80-05-7	Biphenol A	3.7023	94	-4.7	100.0	22.1919	5234-60-4	Carboxin	9.9041	97	-2.6	100.0
22.6862	77-90-7	Trihexyl acetylacetate	0.1333	54	-0.3	100.0	23.5235	85-66-7	butyl benzyl benzoate	0.1220	60	-4.1	100.0
23.6364	1698-60-8	Pyrazon	2.0675	97	1.6	100.0	23.5356	2164-08-1	Lenacil	15.4235	90	5.0	100.0
23.9835	115-86-6	Triphenyl phosphate	0.5111	76	-1.0	100.0	25.1275	84-61-7	Dicyclohexyl phthalate	2.8130	69	-1.7	100.0
25.1275	117-61-7	bed-2-ethylhexyl phthalate (DEHP)	3.7712	90	-5.3	100.0							

Рис. 6. Хроматограмма и отчет TD для экстракта воды с полигоном для захоронения опасных отходов

Выводы

В соответствии с требованиями Рамочной директивы ЕС по водной среде была успешно разработана методика многокомпонентного скрининга природных вод с фиксацией времен удерживания с использованием функции деконволюции целевых веществ (TD) ПО MassHunter Quant на базе системы ГХ-МСД Agilent 5977. В этой методике используется библиотека масс-спектров целевых веществ, содержащая более 1 000 соединений, в том числе летучие и полулетучие органические соединения, которая позволила идентифицировать многие из этих целевых соединений с низкими уровнями концентрации (ниже 0,1 мкг/л). Библиотека является полностью настраиваемой, а использование функции деконволюции целевых веществ (TD) позволило усовершенствовать идентификацию соединений, отчетность и ускорить обработку данных.

Пакет под ключ

Гарантированный пакет специализированного анализатора Agilent для скрининга проб природной воды включает следующие элементы и услуги:

- Полная настройка оборудования ГХ-МСД Agilent 5977 с определенной аналитической колонкой
- Установка программного обеспечения и библиотек
- Калибровка системы с помощью специальных эталонных проб
- Типовой регламент испытаний с подробными описаниями процедуры анализа
- Методика анализа (DVD/CD с методиками пробоподготовки и анализа проб, рекомендуемыми расходными компонентами и материалами)
- Обучение на местах и полная поддержка Agilent

Литература

1. Wayne Civil, Target Based Screening of Environmental Water Samples using Deconvolution Reporting Software on an Agilent 5975 Series GC/MSD and the Creation of a New Screening Database, публикация Agilent Technologies, 5991-1431EN, ноябрь **2012 г.**
2. Библиотеку масс-спектров целевых веществ можно просмотреть на веб-сайте NLS: www.natlabs.co.uk



maps_agilent@agilent.com
www.solutions-to-win.com

Продукция Agilent предназначена только для исследовательских целей. Не для использования при диагностических процедурах. Информация, описания и технические характеристики в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2014
Напечатано в США 14 марта 2014 г.
5991-4127RU

